




Pyrogenically produced silicon dioxide

Patent number: EP1182168
Publication date: 2002-02-27
Inventor: OSWALD DR MONIKA (DE); SCHNEIDER DR GERRIT (DE); DELLER DR KLAUS (DE)
Applicant: DEGUSSA (DE)
Classification:
- **international:** **C01B33/14; C01B33/00;** (IPC1-7): C01B33/14
- **european:** C01B33/18B4; C03B19/12; C03C1/00D; C03C1/02
Application number: EP20010710041 20010820
Priority number(s): EP20010710041 20010820; EP20000117922 20000821; EP20010115613 20010703

Also published as: EP1182168 (B1)**Cited documents:** EP0855368
 US5116535**Report a data error here****Abstract of EP1182168**

A novel pyrogenically prepared silicon dioxide (I) has the following physical-chemical properties: (a) average particle size (D50) 150 nm or more (dynamic light scattering; 30 wt. %); (b) viscosity 100 mPa.s or less (5 rpm; 30 wt. %); (c) thixotropy T1 (ratio of viscosity at 5 rpm to that at 50 rpm) 2 or less; (d) BET surface 30-60 m²/g; (e) tamped density (SD) 100-160 g/l; and (f) initial pH 4.5 or less. An Independent claim is included for a dispersion containing (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 182 168 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.02.2002 Patentblatt 2002/09

(51) Int Cl.7: **C01B 33/14**

(21) Anmeldenummer: **01710041.3**

(22) Anmeldetag: **20.08.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **21.08.2000 EP 00117922**
03.07.2001 EP 01115613

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Oswald, Dr. Monika**
63454 Hanau (DE)
• **Schneider, Dr. Gerrit**
63456 Hanau (DE)
• **Deller, Dr. Klaus**
63512 Hainburg (DE)

(54) **Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid**

(57) Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

1. Durchschnittliche Partikelgröße (D_{50} -Wert) oberhalb $D_{50} \geq 150$ nm (dynamische Lichtstreuung, 30 Gew.-%)

2. Viskosität (5 RPM, 30 Gew.-%) $\eta \leq 100$ m-Pas

3. Thixotropie der

4. BET-Oberfläche 30 bis 60 m²/g

5. Stampfdichte SD = 100 bis 160 g/l

6. Urprungs-pH-Wert $\leq 4,5$

kann zur Herstellung von Dispersionen und von Glas-körpern eingesetzt werden.

$$T_1 \left(\frac{\eta(5RPM)}{\eta(50RPM)} \right) \leq 2$$

EP 1 182 168 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid.

5 [0002] Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid oder pyrogen hergestellte Kieselsäure ist bekannt aus Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie 4. Auflage, Band 21, Seite 464.

[0003] Es ist bekannt, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid bei der Herstellung von Glaskörpern einzusetzen (US 5,207,814, EP 0 586 013 B1, EP 0 705 797 A2, EP 0 131 057 B1, US 4,681,615, US 4,801,318).

[0004] Das bekannte pyrogen hergestellte Siliciumdioxid hat den Nachteil, daß es in der bei der Glasherstellung verwendeten Dispersion ein nicht zufriedenstellendes Viskositätsverhalten aufweist.

10 [0005] Es besteht somit die Aufgabe der Erfindung ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid zur Verfügung zu stellen, das diesen Nachteil nicht aufweist.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

15 1. Durchschnittliche Partikelgröße (D_{50} -Wert) oberhalb $D_{50} \geq 150$ nm (dynamische Lichtstreuung, 30 Gew.-%)

2. Viskosität (5 RPM, 30 Gew.-%) $\eta \leq 100$ m-Pas

20 3. Thixotropie der T_i

$$\left(\frac{\eta(5RPM)}{\eta(50RPM)} \right) \leq 2$$

25

4. BET-Oberfläche 30 bis 60 m²/g

5. Stampfdichte SD = 100 bis 160 g/l

30 6. Ursprungs-pH-Wert $\leq 4,5$

Meßmethoden:

Partikelgröße

35

[0007] Meßmethode: Bei der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) handelt es sich um ein dynamisches Streulichtverfahren, mit dem Teilchen im Bereich von ca. 5 nm bis 5 µm detektiert werden können. Als Meßergebnis kann man neben dem mittleren Teilchendurchmesser auch eine Teilchengrößenverteilung berechnen lassen.

40

Lichtquelle: 650 nm Diodenlaser

Geometrie: 180° Homodynstreuung

Probenmenge: 2 ml

Berechnung der Verteilung nach der Mie-Theorie

45

[0008] Vorgehen: 2 ml Dispersion (30 M.-%) werden in eine Meßküvette gegeben, der Temperaturfühler wird eingesetzt und die Messung gestartet. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur.

Viskosität

50

[0009] Meßmethode: Es steht ein programmierbares Rheometer zur Untersuchung von komplexem Fließverhalten, ausgerüstet mit Standardrotationsspindeln, zur Verfügung.

Schergeschwindigkeiten: 5 bis 100 rpm

Meßtemperatur: Raumtemperatur (23 °C)

55

Dispersionskonzentration: 30 M.-%

[0010] Vorgehen: 500 ml Dispersion werden in ein 600 ml-Becherglas gegeben und bei Raumtemperatur (statistische Erfassung der Temperatur über Meßfühler) unter verschiedenen Schergeschwindigkeiten untersucht.

[0011] BET: in Anlehnung an DIN 66131

[0012] Stampfdichte: in Anlehnung an DIN ISO 787/XI K 5101/18 (nicht gesiebt)

[0013] pH-Wert: in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1280, JIS K 5101/24.

5 [0014] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid kann hergestellt werden, indem man eine flüchtige Siliciumverbindung wie zum Beispiel Siliciumtetrachlorid oder Trichlormethylsilan mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas und Wasserstoff vermischt und dieses Gasgemisch in einer Flamme verbrennt.

[0015] Anschließend kann die erhaltene Kieselsäure einen Entsäuerungsschritt unterzogen werden, wobei bei einer Temperatur von 600 ± 50 °C die Kieselsäure mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Luft behandelt wird. Bei der Entsäuerung kann ein Entsäuerungsindex von 0,95 Gew.-% bis weniger als 3,0 Gew.-% erzielt werden

10 [0016] Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann einen Entsäuerungsindex DI von weniger als 3 Gew.-% vorzugsweise von 0,95 bis 2,9 Gew.-% aufweisen.

[0017] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid kann vorteilhaft zur Herstellung von Dispersionen in wässrigen und/oder nicht-wässrigen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

15 [0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Dispersion in wässrigen und/oder nicht-wässrigen Lösungsmitteln, die das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid enthält.

[0019] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid sowie die erfindungsgemäße Dispersion können zur Herstellung von Glaskörpern beispielsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren verwendet werden.

20 [0020] Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in der Papierindustrie, als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, als Poliermittel (CMP-Anwendungen), in der Kosmetikindustrie, in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder Schmelztiegeln, in der Dentalindustrie, in der pharmazeutischen Industrie, bei PET-Film-Anwendungen, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Filterkeramiken oder Filtern, als Rostschutzmittel, in Tinten und Batterieseparatoren, als Katalysator oder Katalysatorträgermaterial, in Lacken und Farben, in Tonern oder in Tonerpulvern, als Sonnenschutz, als Trennmittel oder Trennhilfsmittel, zur Hitzeschutzstabilisierung, in Fluoreszenz-Röhren, als Mittel
25 zum Film-Coaten von Polyethylen (PET) und Polyvinylacetat, als Füllstoff, als Füllstoff für Polymere, als Adsorbens, in der Lebensmittelindustrie, verwendet werden.

[0021] Das erfindungsgemäße pyrogen hergestellte Siliciumdioxid zeigt in der Form der wässrigen Dispersion eine vorteilhaft niedrige Viskosität auf.

30 Beispiele:

[0022] Die erfindungsgemäße Kieselsäure wird folgendermaßen hergestellt.

Beispiel A: (Vergleichsbeispiel)

35 [0023] 600 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 90 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 172 Nm^3/h Wasserstoff sowie 245 Nm^3/h mit einem (erhöhten) Sauerstoffanteil von 35 Vol.-% gegeben. Dieses Gasgemisch wird entzündet und brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In eine die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen
40 zusätzlich 15 Nm^3/h Wasserstoff gegeben. In das Flammrohr werden zusätzlich 290 Nm^3/h Luft normaler Zusammensetzung eingespeist.

[0024] Nach der Abkühlung der Reaktionsgase wird die pyrogene Kieselsäure von den salzsäurehaltigen Gasen in einer Filtereinheit abgetrennt. In einer Entsäuerungseinheit wird bei einer Verweilzeit von 20 Sekunden die pyrogene Kieselsäure bei einer Temperatur von 600 °C mit Wasserdampf und Luft behandelt, wobei der Entsäuerungsindex DI
45 (Deacidification Index) 6,2 Gew.-% beträgt.

[0025] Der Entsäuerungsindex DI ist definiert als das Verhältnis (in Gewichtseinheiten) von eingesetztem Wasserdampf zu zu entsäuernder pyrogener Kieselsäure

50
$$\text{DI} = (\text{m H}_2\text{O} / \text{m SiO}_2) \cdot 100 \%$$

(m = Masse)

55 [0026] Wird aus dieser Kieselsäure eine Dispersion gemäß dem folgenden Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, resultiert die dort angegebene Viskosität von 240 mPas einer 30-prozentigen wässrigen Dispersion.

Beispiel B:

[0027] Herstellung der erfindungsgemäßen pyrogenen Kieselsäure mit niedriger Viskosität in der Dispersion

5 **[0028]** 600 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 90 °C verdampft und in das Zentralrohr eines Brenners bekannter Bauart überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 172 Nm^3/h Wasserstoff sowie 245 Nm^3/h Luft mit einem (erhöhten) Sauerstoffanteil von 35 Vol.% gegeben. Dieses Gasgemisch wird entzündet und brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In eine die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen

10 **[0029]** Nach der Abkühlung der Reaktionsgase wird die pyrogene Kieselsäure von den salzsäurehaltigen Gasen in einer Filtereinheit abgetrennt. In einer Entsäuerungseinheit wird bei einer Verweilzeit von 20 Sekunden die pyrogene Kieselsäure bei einer Temperatur von 600 °C mit Wasserdampf und Luft behandelt, wobei der Entsäuerungsindex DI (Deacidification Index) 0,95 Gew.-% beträgt.

[0030] Wird aus dieser Kieselsäure eine Dispersion gemäß dem Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, resultiert die dort angegebene Viskosität von 40 mPas einer 30-prozentigen Dispersion.

15	Nr.	SiCl_4 kg/h	Primärluft anger. Nm^3 /h	H_2 Kern Nm^3 /h	H_2 Mantel Nm^3 /h	BET m^2/g	Entsäuerungsindex DI [%]	Viskosität 30 % [mPas]
	A	600	245	172	15	50	6,2	240
	B	600	245	172	15	50	0,95	40

20 Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

25 Herstellung einer Dispersion:

[0031] 245 g destilliertes Wasser werden in einem Becherglas vorgelegt und mit einer organischen Base, vorzugsweise TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid), auf den pH-Wert von 11 eingestellt.

30 Anschließend werden mittels eines Dissolvers mit Dissolverscheibe 105 g pyrogenes Oxid in das Wasser eingetragen. Die Drehzahl des Dissolvers beträgt dabei ca. 1000 U/min. Nachdem das Oxid vollständig in die Dispersion eingearbeitet ist, wird die Dispersion mittels Dissolver noch zwischen 10 und 30 min. vordispersiert.

Anschließend wird die Dispersion mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Dispergieraggregat bei 10 000 U/min zwischen 10 und 30 min. dispersiert.

35 **[0032]** Die Viskosität der Dispersion beträgt bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 5 rpm 40 mPas.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung einer Dispersion:

40 **[0033]** 245 g destilliertes Wasser werden in einem Becherglas vorgelegt und mit einer organischen Base, vorzugsweise TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid), auf den pH-Wert von 11 eingestellt.

Anschließend werden mittels eines Dissolvers mit Dissolverscheibe 105 g herkömmliches pyrogenes Oxid in das Wasser eingetragen. Die Drehzahl des Dissolvers beträgt dabei ca. 1000 U/min. Nachdem das Oxid vollständig in die Dispersion eingearbeitet ist, wird die Dispersion mittels Dissolver noch zwischen 10 und 30 min. vordispersiert.

45 Anschließend wird die Dispersion mit einem Ultra-Turrax Rotor-Stator-Dispergieraggregat bei 10 000 U/min zwischen 10 und 30 min. dispersiert. Die Viskosität der Dispersion beträgt bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 5 rpm 240 mPas.

Beispiel 2

50 **[0034]** 17,2 g des pyrogenen Oxids werden mit 27 ml dest. Wasser und 2,57 ml TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) zu einer homogenen Dispersion, wie in Beispiel 1 beschrieben, angerührt. Nach Fertigstellung der Dispersion werden 10 ml Essigsäureethylester zugegeben und die Dispersion sofort in eine Form gegossen.

Nach 12 Minuten ist die Dispersion geliert und der entstandene Gelkörper wird nach einer Stunde der Form entnommen und bei Raumtemperatur 6 Tage getrocknet.

55 Durch die Trocknung entsteht ein mikroporöser Grünkörper. Dieser wird mittels Zonensinterung unter Vakuum bei 1400 °C für vier Stunden gesintert. Es entsteht ein Sinterglaskörper ohne sichtbare Blasen oder Poren.

Patentansprüche

1. Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

5 a) Durchschnittliche Partikelgröße (D_{50} -Wert) oberhalb $D_{50} \geq 150$ nm (dynamische Lichtstreuung, 30 Gew.-%)

b) Viskosität (5 RPM, 30 Gew.-%)

10 $\eta \leq 100$ m-Pas

c) Thixotropie der T_I

15
$$\left(\frac{\eta(5RPM)}{\eta(50RPM)} \right) \leq 2$$

20 d) BET-Oberfläche 30 bis 60 m²/g

e) Stampfdichte SD = 100 bis 160 g/l

25 f) Urprungs-pH-Wert $\leq 4,5$

2. Dispersion, enthaltend ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung des pyrogen hergestellten Siliciumdioxides gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Glas-Körpern.

30 4. Verwendung der Dispersionen gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Glas-Körpern.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 71 0041

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 855 368 A (DEGUSSA) 29. Juli 1998 (1998-07-29) * Ansprüche 2,3 *	1	C01B33/14
A	US 5 116 535 A (COCHRANE HECTOR) 26. Mai 1992 (1992-05-26) * Spalte 3, Zeile 17 - Spalte 4, Zeile 52 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 2001	
		Prüfer Clement, J-P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (104C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 71 0041

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0855368	A	29-07-1998	AU	726460 B2		09-11-2000
			AU	5270098 A		30-07-1998
			CA	2227709 A1		23-07-1998
			DE	19756840 A1		30-07-1998
			DE	59802111 D1		20-12-2001
			EP	0855368 A1		29-07-1998
			JP	10212118 A		11-08-1998
			US	6063354 A		16-05-2000

US 5116535	A	26-05-1992	AU	631847 B2		10-12-1992
			AU	5200990 A		27-09-1990
			BE	1002932 A5		27-08-1991
			BR	9001239 A		26-03-1991
			CA	2012718 A1		21-09-1990
			CN	1045753 A ,B		03-10-1990
			DE	4006393 A1		27-09-1990
			FR	2644769 A1		28-09-1990
			GB	2229715 A ,B		03-10-1990
			IT	1241073 B		29-12-1993
			JP	2935125 B2		16-08-1999
			JP	3050112 A		04-03-1991
			KR	145729 B1		17-08-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.